66-43299
M. SINCLAIR LIBRARY
UNIVERSITY OF HAWAII
QC 5 K92 v.171-173

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN,** Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

BAND 171

Juli/August 1960

**Mit 135 (darunter 7 farbigen) Abbildungen
in 164 Einzeldarstellungen und 54 Tabellen**

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
DARMSTADT 1960

FILED IN STACKS

Aus dem Laboratorium der Membranfiltergesellschaft GmbH, Göttingen und dem Institut für Mikrobiologie der Universität Göttingen

K. H. Maier und *E. A. Scheuermann*, Über die Bildungsweise teildurchlässiger Membranen (mit 24, darunter 7 farbigen, Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen) . . . 122

Leendert de Witte (Canoga Park, Calif., USA), Electrochemical Potentials and Surface Equilibria 135

From the Chemistry Department, University of Aberdeen, Old Aberdeen (Scotland)

D. Mackay and *P. Meares*, Ion-Exchange Across a Cationic Membrane in Dilute Solutions (with 1 figure and 3 tables) 139

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Yōichi Ishida, Studies on Dielectric Properties of Polyoxymethylene (Derlin) (with 2 figures and 1 table) 149

K. H. Lüdde (Weimar), Dielektrische Messungen an pharmazeutischen Zubereitungen (mit 1 Abbildung und 4 Tabellen) 150

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg/Lahn

F. H. Müller und *Ad. Engelter*, Über den Einfluß der Lagerung auf die Innere Energie von kaltverstrecktem Polyvinylchlorid (mit 1 Abbildung) 152

Buchbesprechungen 153

Zur Besprechung eingegangene Bücher 155

Referate 156

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 171 | Juli 1960 | Heft 1

European Research Associates, S.A., 95, rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18 (Belgique)

Etudes sur les fibres naturelles et de synthèse

V. Propriétés des fibres de collagène: Longueur isotrope de fibres amorphes sèches en fonction du nombre de liens intermoléculaires introduits dans les fibres orientées*)

Par Jean F. M. Oth

Avec 4 figures et 2 tableaux

(Reçu p.p. le 15 février 1960)

1. Introduction

Nous avons montré que la réaction du collagène (tendons de queue de rat) sous l'action de la chaleur et en présence d'eau consiste essentiellement en une fusion, c'est-à-dire en la transformation de la fibre cristalline en une fibre amorphe gonflée (1). Pour autant qu'elles aient été tannées, les fibres présentent à l'état rétracté (fondu) une élasticité analogue à celle du caoutchouc vulcanisé (1). Nous avons exposé la méthode de tannage que nous utilisons et montré que le module d'élasticité des fibres amorphes est d'autant plus élevé que le tannage a été poussé (1). Ce résultat s'explique simplement en admettant que le tannage a pour effet d'introduire des ponts entre les molécules de collagène, conduisant ainsi à la formation d'un réseau polymérique tridimensionnel.

Nous devons nous attendre à ce que le degré de rétraction des fibres tannées à l'état cristallin soit une fonction du nombre de liens intermoléculaires introduits dans les fibres. En effet, si les dimensions d'un échantillon de polymère amorphe sont inchangées lorsqu'on y introduit des liens intermoléculaires, un échantillon, ponté quand il est maintenu dans un état fortement anisotrope (amorphe mais soumis à une déformation ou bien cristallin orienté) prendra, lors de son retour à l'état isotrope, des dimensions variables suivant le degré de pontage. Les liens intermoléculaires introduits ne doivent pas respecter cette fois une configuration donnée du réseau amorphe; au contraire, ils lui imposent lors du passage à l'état isotrope une configuration devant s'adapter à la répartition des liens telle qu'elle se présentait dans l'échantillon orienté.

*) Travail effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Liège et présenté au Congrès International de Chimie Macromoléculaire (I.U.P.A.C.) tenu à Wiesbaden (Rép. Fédérale Allemande) en octobre 1959.

2. Théorie

P. J. Flory a traité ce problème des dimensions des réseaux polymériques pontés dans des états isotropes et anisotropes (2). Suivant cet auteur, la longueur isotrope d'une fibre amorphe sèche (c'est-à-dire non gonflée dans un diluant en excès) est donnée par:

$$L_{i0} = \left(\frac{\nu}{\sigma'}\right)\left(\frac{\langle r_0^2\rangle}{3}\right)^{1/2}\langle\alpha\rangle_0 \qquad [1]$$

quel que soit l'état de la fibre lorsqu'on y introduit les liens intermoléculaires.

Dans cette relation, ν représente le nombre de liens intermoléculaires dans la fibre, σ' le nombre de vecteurs-chaînes traversant un plan perpendiculaire à la direction suivant laquelle L_{i0} est mesuré; $\langle r_0^2\rangle^{1/2}$ est la distance quadratique moyenne caractéristique des chaînes supposées indépendantes les unes des autres (par chaînes, on entend les parties de molécules comprises entre deux liens intermoléculaires successifs); $\langle\alpha\rangle_0$ est un paramètre qui, en théorie, diffère peu de l'unité (2).

Dans le cas présent (fibres de collagène), nous ne pouvons déterminer que la longueur L_i des fibres amorphes gonflées (1). Nous obtiendrons les longueurs isotropes sèches à partir des longueurs gonflées grâce à la relation:

$$L_{i0} = L_i\, v_2^{1/3} \qquad [2]$$

v_2 étant la fraction de volume du polymère dans la fibre gonflée.

La relation [1] n'exprime pas de manière explicite la dépendance de la longueur isotrope sèche L_{i0} d'un échantillon avec le nombre ν de liens intermoléculaires qu'il contient; $\langle r_0^2 \rangle$ est en effet une fonction de ν. Transformons donc cette relation de manière à la rendre explicite par rapport à ν; dans ce but, nous introduisons la constante caractéristique des chaînes $k = [\langle r_0^2 \rangle / M]^{1/2}$. En particulier, nous écrivons: $k = [\langle r_0^2 \rangle / M_c]^{1/2}$ où M_c est la masse moléculaire moyenne des chaînes du réseau ($k = [\langle r_0^2 \rangle / M]^{1/2}$ est indépendant de M) (3). M_c est alors relié à ν par la relation suivante (4):

$$M_c = V_0 d_0 N_a / \nu \qquad [3]$$

où V_0 et d_0 sont le volume et la densité du réseau sec et N_a le nombre d'*Avogadro*.

Afin de ne faire apparaître dans le résultat final de ces transformations que des grandeurs indépendantes des dimensions des fibres nous introduisons les quantités suivantes:

- le degré de rétraction à l'état sec L_{i0}/L_c,
- la concentration en liens intermoléculaires exprimée en moles par centimètre cube de fibre sèche: $\nu / N_a V_0$,
- le nombre de vecteurs-chaînes traversant une section de 1 cm² de fibre cristalline sèche σ'/A_{c0}. Cette quantité peut en effet être connue et permettre l'estimation du nombre de vecteurs traversant un plan perpendiculaire à l'axe de la fibre isotrope (σ' peut en effet être supposé indépendant des déformations du réseau amorphe dans le cas où celui-ci a été formé dans un état orienté) (2).

On trouve alors:

$$\frac{L_{i0}}{L_c} = \left\{ \frac{\nu \langle \alpha \rangle_0^2}{N_a V_0} \right\}^{1/2} \frac{N_a d_0^{1/2}}{\sigma'/A_{0c}} \frac{k}{\sqrt{3}} \qquad [4]$$

Cette relation montre que le degré de rétraction L_{i0}/L_c d'un réseau polymérique formé dans un état orienté est proportionnel à la racine carrée du nombre de liens introduits par unité de volume de fibre. Elle montre de plus qu'une fibre orientée non pontée devrait se rétracter jusqu'à une longueur L_{i0} nulle. Ceci est évidemment impossible et les relations [1] et [4] ne sauraient être valables qu'aux degrés de pontage élevés.

La vérification expérimentale de la relation [4] avec des fibres de collagène implique les mesures des longueurs L_c et L_i, de la concentration en liens intermoléculaires $\nu / N_a V_0$ et du degré de gonflement sur de nombreuses fibres tannées différemment.

La détermination des courbes force-longueur sur les fibres cristallines en présence d'eau à une température inférieure à la température de rétraction nous permettra de connaître la longueur cristalline L_c. La détermination des courbes force-longueur sur les fibres totalement amorphes, c'est-à-dire mesurées dans l'eau à une température beaucoup plus élevée (t = 85,0° C), nous permettra de calculer la longueur isotrope L_i et la concentration en liens intermoléculaires. La relation d'élasticité établie par *Flory* permet ce calcul; elle s'écrit (2):

$$f = BTL\,(1 - L_i^3/L^3) \qquad [5]$$

avec

$$B = \nu \frac{R}{N_a} \left\{ \frac{\langle \alpha \rangle_0}{L_{i0}} \right\}^2. \qquad [6]$$

R est la constante des gaz.

En introduisant le volume sec V_0, on a:

$$\frac{\nu \langle \alpha \rangle_0^2}{N_a V_0} = \frac{B}{R} \frac{L_{i0}^2}{V_0}. \qquad [7]$$

Le terme $\nu \langle \alpha \rangle_0^2 / N_a V_0$ est exactement celui intervenant dans l'expression donnant le degré de rétraction; c'est, au facteur $\langle \alpha \rangle_0^2$ près, la concentration de liens en moles par cm³ de fibre sèche.

Pour compléter ces mesures, il nous faudra déterminer l'équilibre de gonflement des fibres amorphes dans les conditions des mesures force-longueur.

A l'aide de toutes ces données expérimentales, il nous sera alors possible d'établir la relation empirique exprimant la dépendance du degré de rétraction L_{i0}/L_c avec la concentration en liens intermoléculaires dans les fibres.

3. Détails expérimentaux et méthodes de calcul

3a. Echantillons

Les tendons de queue de rat sont isolés aisément et lavés immédiatement dans de l'eau distillée froide. Ils sont alors tannés pendant des temps variables en les immergeant dans un grand excès d'une solution aqueuse de para-benzoquinone à 25,0° C. Les solutions sont fraîchement préparées avec de la quinone purifiée par sublimation sous vide. Leur concentration est de 0,100 gr. de quinone pour 100 cc. de solution (1).

3b. Courbes force-longueur

Les courbes force-longueur sont déterminées à température constante avec l'appareil que nous avons décrit précédemment (5). La force de rétraction développée par les fibres est mesurée à l'aide d'une jauge électrique dont le signal est enregistré sur un potentiomètre enregistreur. L'enregistrement de la force en fonction des allongements imposés à la fibre étudiée nous fournit les données nécessaires à l'établissement des courbes force-longueur.